

PAT-NO: JP362198103A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 62198103 A

TITLE: RARE EARTH-IRON PERMANENT MAGNET

PUBN-DATE: September 1, 1987

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

AKIOKA, KOJI

SHIMODA, TATSUYA

KOBAYASHI, OSAMU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SEIKO EPSON CORP

N/A

APPL-NO: JP61041006

APPL-DATE: February 26, 1986

INT-CL (IPC): H01F001/08, B22F009/04, C21D006/00

US-CL-CURRENT: 148/101

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a cast rare earth-iron permanent magnet which does not need grinding, sintering and is inexpensive by casting an alloy which has rare earth element including Y, B, Co and iron, and then heat treating at specific temperature or higher.

CONSTITUTION: An alloy which contains $8 \sim 25$, $2 \sim 8$ and up to 40atom% of R, B and C, the residue of iron and other unavoidable impurities in production is melted, so cast that the cast macrostructure is a columnar crystal, and a cast ingot is heat treated at 500°C or higher to be magnetically cured. The main phase of the obtained R-Re-B magnet is $\text{R}_{2-14}\text{Fe}_{14}\text{B}$. If the R is 8atom% or less, this compound is not formed, and since it become the same cubic structure as α -iron, high magnetic property is not obtained. If the R exceeds 25atom%, the magnetic property that nonmagnetic R-rich phase content is not large is remarkably reduced. If the B is less than 2atom%, the alloy becomes rhombic structure in R-Fe alloy, and high coercive force is not obtained. If the B is 8atom% or higher, the coercive force in the cast state cannot be obtained. The Co is a useful element to raise Curie point and to improve temperature characteristic, and up to 40atom% of the Co is proper due to low cost and easy workability.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-198103

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)9月1日

H 01 F 1/08
B 22 F 9/04
C 21 D 6/00

7354-5E
6554-4K
7518-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 希土類-鉄系永久磁石

⑰ 特 願 昭61-41006

⑱ 出 願 昭61(1986)2月26日

⑲ 発 明 者 秋 岡 宏 治 諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

⑲ 発 明 者 下 田 達 也 諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

⑲ 発 明 者 小 林 理 諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

⑲ 出 願 人 セイコーエプソン株式 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
会社

⑲ 代 理 人 弁理士 最 上 務 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 希土類-鉄系永久磁石

2. 特許請求の範囲

(1) 原子百分率において R 8 ~ 25 % (但し R は Y を含む希土類元素の少なくとも1種)、B 2 ~ 8 %、C 0 ~ 40 %、及び残部が鉄及びその他の製造上不可避な不純物からなる合金を溶解し、その製造マクロ組織が柱状晶となるように調製した後、該調製インゴットを 500℃ 以上の温度で熱処理することにより磁氣的に硬化させることを特徴とする希土類-鉄系永久磁石。

(2) 前記インゴットを粉砕した磁石粉末をそのままあるいは適当な表面処理を施した後有機物樹脂またはゴムと混練したことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の希土類-鉄系永久磁石。

(3) 強磁性フェライト粉末を混合することを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の希土類-鉄系永久磁石。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は希土類-鉄系永久磁石に関する。

[従来の技術]

従来、R-F-B系の磁石の製造には次の3通りの方法が報告されている。

(1) 粉末冶金法に基づく焼結法(参考文献1)。

(2) アモルファス合金を製造するに用いる急冷薄帯製造装置で、厚さ 30 μm 程度の急冷薄片を作り、その薄片を樹脂結合法で磁石にする(参考文献2)。

(3) (2)の方法で使用した同じ薄片を、2段階のホットプレス法で機械的配向処理を行う方法(参考文献2)。

参考文献1. M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura; J. Appl. Phys. Vol. 55(6), 15 March 1984, P 2083

参考文献2. R. W. Lee; Appl. Phys. Lett. Vol. 46(8), 15 April 1985, P 790

文献に於て上記の従来技術を説明する。まず、

(1)の焼結法では、溶解・調造により合金インゴットを作製し、粉砕されて $5\mu\text{m}$ くらいの粒径を有する磁石粉にされる。磁石粉は成形助剤となるバインダーと混練され、磁場中でプレス成形されて、成形体ができあがる。成形体はアルゴン中で

1100°C 前後の温度で1時間焼結され、その後室温まで急冷される。焼結後、 600°C 前後の温度で熱処理すると保磁力はさらに向上する。

(2)は、まず急冷薄帯製造装置の最適な回転数で R-Fe-B 合金の急冷薄帯を作る。得られた薄帯は厚さ $30\mu\text{m}$ のリボン状をしており、直径が 1000\AA 以下の多結晶が集合している。薄帯は脆くて割れやすく、結晶粒は等方的に分布しているので磁氣的にも等方性である。この薄帯を適度な粒度にして、樹脂と混練してプレス成形すれば 7ton/cm 程度の圧力で、約85体積%の充填が可能となる。

(3)の製造方法は、始めにリボン状の急冷薄帯あるいは薄帯の片を、真空中あるいは不活性雰囲気中で約 700°C で予備加熱したグラファイトある

いは他の耐熱用のプレス型に入れる。該リボンが所望の温度に到達したとき一軸の圧力が加えられる。温度、時間は特定しないが、充分な塑性が出る条件として $T=725\pm250^\circ\text{C}$ 、圧力は $P\sim1.4\text{ton/cm}$ 程度が適している。この段階では磁石はわずかにプレス方向に配向しているとはいえ、全体的には等方性である。次のホットプレスは、大面積を有する型で行なわれる。最も一般的には 700°C で 0.7ton で数秒間プレスする。すると試料は最初の厚みの $1/2$ になりプレス方向と平行に磁化容易軸が配向してきて、合金は異方性化する。これらの工程は、二段階ホットプレス法(two-stage hot-press procedure)と呼ばれている。この方法により緻密で異方性を有する R-Fe-B 磁石が製造できる。なお、最初のメルトスピニング法で作られるリボン薄帯の結晶粒は、それが最大の保磁力を示す時の粒径よりも小さめにしておき、後にホットプレス中に結晶粒の粗大化が生じて最適の粒径になるようにしておく。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上述した従来技術で、 R-Fe-B 系の磁石は一応作製できるのであるが、これらの技術を利用した製造方法は次のような欠点を有している。(1)の焼結法は、合金を粉末にするのが必須であるが、 R-Fe-B 系合金はたいへん酸素に対して活性であるので、粉末化すると余計酸化が激しくなり、焼結体中の酸素濃度はどうしても高くなってしまう。また粉末を成形するとき、例えばステアリン酸亜鉛のような成形助剤を使用しなければならず、これは焼結工程で前もって取り除かれるのであるが、致密は磁石体の中に炭素の形で残ってしまう。この炭素は若しくは R-Fe-B の磁気性能を低下させる。成形助剤を加えてプレス成形した後、の成形体はグリーン体と言われる。これはたいへん脆く、ハンドリングが難しい。従って焼結炉にきれいに並べて入れるのには、相当の手間がかかることも大きな欠点である。これらの欠点があるので一般的に言って R-Fe-B 系の焼結磁石の製造には、高価な設備が必要になるばかりでなく、

生産効率が悪く、磁石の製造費が高くなってしまう。従って、 R-Fe-B 系磁石の原料費の安さを充分に引き出せる製造法とは言えない。

(2)と(3)の製造法は、真空メルトスピニング装置を使う。この装置は現在では、たいへん生産性が悪くしかも高価である。(2)では原理的に等方性であるので低エネルギー積であり、ヒステリシスループの角形性もよくないので温度特性に対しても、使用する向においても不利である。(3)の方法は、ホットプレスを2段階に使うというユニークな方法であるが、実際に量産を考えるとたいへん非効率になることは否めないであろう。

本発明による R-Fe-B 系磁石の製造方法はこれらの欠点を解決するものであり、その目的とするところは、低コストでしかも高性能な磁石を提供するところにある。

〔問題を解決するための手段〕

本発明の永久磁石は希土類-鉄系永久磁石に関するものであり、具体的にはRが8~25原子%、Bが2~8原子%、O~40%、残部が鉄及び

その他の製造上不可避な不純物から成る合金を溶解し、その製造マクロ組織が柱状晶となるように製造した後、該製造インゴットを500℃以上の温度で熱処理することにより、磁氣的に硬化させることを特徴とし、樹脂結合磁石化のためには、水素粉砕により結晶格子に与える歪を軽減して、有機物樹脂及びゴムと混練せしめることを特徴として、低コスト樹脂結合磁石化のためには、フェライト粉末と混合することを特徴とする。

前記のように現存の希土類-鉄系永久磁石の製造方法である焼結法・急冷法はそれぞれ粉砕による粉末管理の困難さ、生産性の悪さといった大きな欠点を有している。本発明者らは、これらの欠点を改良するためバルク状態で保磁力を得ることができるよう合金の研究に着手し、前記のような組成においてバルク状態での保磁力の獲得が可能であり、このとき製造組織が柱状晶となるようにすると保磁力が得やすく、かつ柱状晶の異方性を利用することにより異方性磁石となるので、等軸晶を用いるよりも、より高性能な永久磁石が得

られることを発明した。製造インゴットを粉砕する必要がないので、焼結法ほどの厳密な雰囲気管理を行なう必要はなく、熱処理にもベルト炉のような量産性の高い炉が使用でき、設備費は大きく低減される。同系統の研究には、三保広晃他(日本金属学会、昭和60年度秋期講演会、講演番号(544))があるが同研究は本発明と組成域を異にするのみならず、マクロ組織による性能変化については一切言及しておらず、性能的にも本発明に大きく劣っている。また磁氣的に硬化せしめた後、求める形状を得るための二次加工も、本系の場合、従来のサマリウムコバルト系希土類磁石に比して曲げ強さ・圧縮強さ等が大きいので非常にやりやすい。

また本発明は、樹脂結合磁石への応用も可能である。前述の従来技術②の急冷法を利用する樹脂結合型R-Fe-B系磁石は、低性能・高コストという大きな欠点を有している。また参考文献1に代表されるNd₁₂Fe₇₇B₁、といった高B組成では、焼結により10 Koo程度の保磁力1Hcを得たもの

でも、樹脂結合化のために粉砕すると1 Koo程度に低下してしまい良好な樹脂結合磁石はつくれない。ところが本発明になる合金では、結晶格子に与える歪の小さな水素粉砕を用いれば、粉末状態でもかなりの保磁力が維持され、磁場配向も可能となるので異方性樹脂結合磁石の作成も可能となる。樹脂結合型磁石でも、熱可塑性樹脂等を用いる射出成形の場合、200～300℃という高温での混練・磁場配向が必要になるが、通常の単純3元系R-Fe-B磁石の場合、キュリー点が300℃程度しかなく高温では配向が困難になる。本系の場合、コバルトを添加することによりキュリー点を上昇させても、バルク状態・粉末状態とも1Hcが無添加の組成に比して維持されやすいので射出成形による樹脂結合磁石も容易に製造できる。

現存の射出成形磁石はフェライト(BH積1～1.5 MGOe)とサマリウムコバルト(BH積6～120e)に大別される。しかしフェライトタイプは低コストながら低性能・サマリウムコバルトタイプは高性能ながら高コストというように一長一

短を有しており、両者の中間的な磁石は存在しない。特に最近の軽薄短小の傾向によりフェライトタイプでは性能が不足するものの、サマリウムコバルトタイプではコスト的に合わないのみならず、性能的に高すぎて代替が効かないという分野が多い。こういった分野には本系磁石粉末とフェライト粉末を混合した粉末を射出成形すると適切な性能を低コストで得ることが容易となる。フェライト粉末はキュリー点が450℃程度で、単純3元系のR-Fe-B粉末では、キュリー点差が150℃近くあるので混合粉末の同時混練・配向は困難だが、本系の場合コバルトを10～15%程度低下しても、実用上と問題となるほど1Hcの低下はきかず、キュリー点はフェライトとほぼ同様な値に高まるので、全く単一粉末として扱える。

これら樹脂結合用R-Fe-B粉末は硬化されやすいので樹脂と混練する前に表面処理を施し、酸化防止とともに樹脂との結合力の増強をはかることができる。フェライト粉末と混合する場合には、樹脂との結合力という面からフェライト粉末にも

同様な表面処理が必要である。

従来のR-Fe-B系磁石の組成は、前記参考文献1に代表される $R_{1.5}Fe_{1.7}B_2$ である。この組成はR-Fe-B系磁石の主相 $R_2Fe_{14}B$ 化合物を原子百分率で表わした組成 $R_{11.7}Fe_{88.4}B_{0.9}$ に比してR・B両元素に富む側に移行している。これは保磁力を得るためには主相のみでなくR rich相、B rich相と呼ばれる非磁性相が必要であるという点から説明されている。ところが本発明による組成ではこれとは逆にBが少ない側に移行したところにピーク値が存在する。この組成域では焼結法によると、保磁力が低減するので、これまであまり問題にされていなかった。しかし鍛造直後のバルク状態では本組成域でのみ高保磁力が得られ、通常のBに富む側では十分な保磁力が得られない。このことは、保磁力機構になんらかの変化が起つたことを意味し、それが原因で、水素粉砕によれば実用上十分な保磁力を有する粉末の製造が可能になったと考えられる。

永久磁石材料に柱状晶を用いることはアルニコ

気特性はPrで得られる。従つて実用的にはPr、Pr-Nd合金、Ce-Pr-Nd合金等が用いられる。また少量の添加元素、例えば重希土元素のDy-Tb等やAl、Mo、Bi等は保磁力の向上に有効である。R-Fe-B系磁石の主相は $R_2Fe_{14}B$ である。従つてRがB原子数未満では、もはや上記化合物を形成せず、 α -鉄と同一構造の立方晶組織となるため高磁気特性は得られない。一方Rが2.5原子数を超えると非磁性のR rich相が多くなり磁気特性は著しく低下する。よつてRの範囲は、8~2.5原子数が適当である。

Bは、 $R_2Fe_{14}B$ 相を形成するための必須元素であり、2原子数未満では菱面体のR-Fe系になるため高保磁力は望めない。しかし従来の焼結法による磁石のようにB原子数以上も添加すると、逆に鍛造状態での保磁力は得られなくなつてしまう。従つてBの量は2~8原子数が範囲として通している。

Coはキュリー点の上昇や温度特性の改良に有用な元素であるが、添加量を増すに従つて保磁力

磁石を初め、希土類磁石系のサマリウムコバルト磁石でも行なわれており、本発明者のひとりはすでに1981年、樹脂結合型サマリウムコバルト磁石への応用として発表している(T. Shimoda 他, Proceedings of the fifth International Workshop on Rare Earth-Cobalt Permanent Magnets, 1981, P595)。

本発明においても鍛造状態で柱状晶を得ることは高性能磁石化を重点点となつてゐる。すなわち、熱処理によつて保磁力を得る過程が拡散によるものであり、サマリウムコバルトと同様、柱状晶による方が保磁力が得やすい。さらに本系磁石は、柱状晶に垂直な面に磁化容易軸が配向する性質があるので、柱状晶を利用すれば面内異方性磁石を作成することができる。

以下、本発明による永久磁石の組成限定理由を説明する。希土類としては、Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luが候補として挙げられ、これらのうちの1種あるいは1種以上を組み合わせて用いられる。最も高い磁

を成する傾向を有する。またCoを増すと本系磁石の特徴であるところの低コスト・加工のしやすさが失われる。これらの点からCo量は~40原子数が範囲として通している。

【実施例1】

本発明による製造工程図を第1図に示す。まず所望の組成の合金を誘導炉で溶解し、鉄鋼型に鍛造し、柱状晶を形成せしめる。次にインゴットを磁気的に硬化させるため500~1,050℃の温度範囲でアニール処理を施す。鍛造タイプの場合は、この段階で切断・研削を施せば、柱状晶の異方性を利用した面内異方性磁石となる。樹脂結合タイプの場合は室温において18~8ステンレス鋼製、高圧容器中、30気圧程度の水素ガス雰囲気のもとに24時間程度保持することにより粉砕し、クエライト粉末を混合する場合はこの段階で混合し、表面処理を施した後、樹脂と混練し、射出成形する。

次なる表の組成を溶解し、第1図に示す方法で鍛造面内異方性磁石と水素粉砕後、エポキシ樹脂

を4重量%混練した樹脂結合磁石を作成した。

第1表

№	組 成
1	$\text{Pr}_{10}\text{Fe}_{80}\text{B}_2$
2	$\text{Pr}_{10}\text{Fe}_{80}\text{B}_2$
3	$\text{Pr}_{10}\text{Fe}_{70}\text{B}_2$
4	$\text{Pr}_{10}\text{Fe}_{70}\text{B}_2$
5	$\text{Pr}_{10}\text{Fe}_{60}\text{B}_2$
6	$\text{Pr}_{10}\text{Fe}_{60}\text{B}_2$
7	$\text{Pr}_{10}\text{Fe}_{70}\text{B}_2$
8	$\text{Pr}_{10}\text{Fe}_{72}\text{Co}_{10}\text{B}_2$
9	$\text{Pr}_{10}\text{Fe}_{67}\text{Co}_{23}\text{B}_2$
10	$\text{Pr}_{10}\text{Fe}_{62}\text{Co}_{28}\text{B}_2$
11	$\text{Pr}_{10}\text{Dy}_2\text{Fe}_{88}\text{B}_2$
12	$\text{Pr}_{10}\text{Fe}_{80}\text{B}_2\text{Si}_2$
13	$\text{Pr}_{10}\text{Fe}_{70}\text{Al}_2\text{B}_2$
14	$\text{Pr}_{10}\text{Fe}_{70}\text{Mo}_2\text{B}_2$
15	$\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{80}\text{B}_2$
16	$\text{Ce}_2\text{Nd}_8\text{Pr}_2\text{Fe}_{80}\text{B}_2$
17	$\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{70}\text{Al}_2\text{B}_2$

なおアニールはすべて1000℃×24時間行
った。得られた結果を第2表に示す。

〔実施例2〕

原子比で $\text{Ce}_2\text{Nd}_8\text{Pr}_2\text{Fe}_{80}\text{Al}_2\text{Co}_{10}\text{B}_2$ で表わされ
る組成の合金(本合金はキュリー点約450℃を
有する)を実施例1と同様な水素粉砕を施した後
ストロンチウムフェライト粉末60wt%と酸化を防
ぐため有機溶媒中で混合した後、以下の表面処理
を施した。まずPH4の重クロム酸カリウムで粉
末を処理し、粉末の表面に Cr_2O_3 の被膜を形成さ
せ、次にシランカップリング剤処理を行なった。続
いて該混合粉末90wt%とナイロン12(10wt
%)を250℃で混練して、該混合物を磁場射出
成形した。

得られた性能は以下のとおりである。

$$Br = 4.5 \text{ KG}$$

$$bHc = 4.0 \text{ KG}$$

$$(BH)_{\max} = 4.2 \text{ MGOe}$$

フェライト焼結磁石並みの性能が射出成形法に
よって達成されたことがわかる。

〔発明の効果〕

以上述べたように本発明によれば、従来の焼結

第2表

なお比較例として $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{77}\text{B}_2$ (従来技術の代表
的組成)に同様の処理を施した例をかかげた。

№	製造タイプ		樹脂結合タイプ	
	1Hc(KOe)	(B11) max(MGOe)	1Hc(KOe)	(B11) max(MGOe)
比較例	0.5	0.5	0.8	1.0
1	3.0	1.7	2.2	5.1
2	10.2	6.5	8.9	17.4
3	7.8	4.7	6.9	10.5
4	6.5	3.8	5.0	6.1
5	2.5	2.0	1.2	1.5
6	6.0	6.2	5.1	13.8
7	2.8	2.5	1.4	1.2
8	8.7	6.0	8.0	16.6
9	5.0	5.5	4.0	10.0
10	2.5	2.5	2.1	7.1
11	12.0	7.0	10.5	17.8
12	10.0	6.0	9.5	17.1
13	10.9	7.1	10.9	16.4
14	11.0	6.9	10.0	17.5
15	6.7	5.4	6.7	10.8
16	7.5	6.4	6.8	12.8
17	10.0	6.9	9.7	16.0

法では保磁力1Hcの得られなかつた組成域でバル
ク状態のまま保磁力を得ることができ、粉砕・焼
結等の不要な製造希土類-鉄系永久磁石が得られ
る。さらに水素粉砕によれば、粉末状態でも保磁
力が維持されるので、高性能・低コストな樹脂結
合型磁石が得られ、この粉末をフェライト粉末と
混合すれば、フェライトボンド磁石より高性能な
樹脂結合磁石が容易に得られる。

4. 図面の簡単な説明

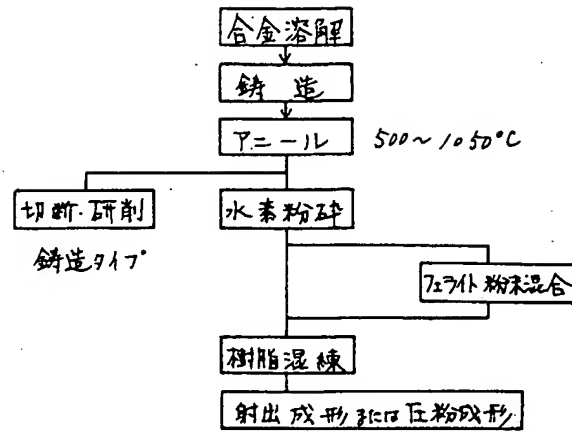
第1図は本発明のR-Fe-B系磁石の製造工程
図。

以 上

出 願 人 セイコーエプソン株式会社

代 理 人 弁 理 士 坂 上 務

他1名



第 1 図